

На правах рукописи



Абрамов Александр Валерьевич

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ВАНАДИЙ- И НИОБИЙСОДЕРЖАЩИМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

Специальность 05.17.02 – Технология редких, рассеянных
и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Ребрин Олег Иринархович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Рудой Валентин Михайлович кандидат технических наук Чемезов Владимир Александрович
Ведущая организация	Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Защита состоится **3 октября 2011 г. в 15⁰⁰** на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.285.09 при ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал ученого совета университета (ауд. И-420).

Ваш отзыв на автореферат, заверенный гербовой печатью, в двух экземплярах просим высылать по адресу: 620002, г. Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 21, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ученому секретарю диссертационного совета Д 212.285.09.

Адрес электронной почты: jaaf@dpt.ustu.ru, факс: 8 (343) 374 54 91.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан 02 сентября 2011 г.

Ученый секретарь совета Д 212.285.09 по
защите докторских и кандидатских
диссертаций



доктор химических
наук, профессор
Ямщиков Л.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время во всем мире наблюдается увеличение спроса на ванадий и ниобий высокой чистоты. Такая тенденция вызвана расширением применения этих металлов в инновационных областях техники и технологий, в частности в авиационной и аэрокосмической индустрии, атомной энергетике, микро- и радиоэлектронике.

С целью получения ванадия и ниобия чистотой выше 99.9 % апробированы различные технологии, однако наиболее перспективным для внедрения в промышленное производство представляется комбинирование способов электролитического рафинирования в расплавленных солях и электронно-лучевой плавки. Организация промышленных процессов электрорафинирования ванадия и ниобия в солевых расплавах невозможна без подбора относительно недорогих конструкционных материалов, сохраняющих инертность в данных агрессивных условиях. Для этого целесообразно применять коррозионностойкие стали, что определяется их доступностью, экономичностью, коррозионной стойкостью, совокупностью привлекательных механических и физических свойств. Однако для их использования в высокотемпературных ванадий- и ниобийсодержащих электролитах необходимо четкое понимание механизмов коррозии сталей в расплавленных хлоридах, информация о которых в данных средах отрывочна, а зачастую и противоречива. Также в литературе отсутствуют сведения о коррозионной стойкости индивидуальных металлов, которые могут быть использованы в качестве конструкционных материалов при организации процессов электрорафинирования ванадия и ниобия. Таким образом, проблема изучения коррозии и подбора конструкционных материалов в ванадий- и ниобийсодержащих расплавах, несомненно, актуальна.

Целью работы является комплексное исследование процессов взаимодействия металлов и коррозионностойких аустенитных сталей с ванадий- и ниобийсодержащими хлоридными расплавами, включающее:

- определение причин и механизмов коррозии исследуемых металлов и сталей в ванадий- и ниобийсодержащих хлоридных расплавах;

- представление обоснованных рекомендаций по подбору оптимальных конструкционных материалов для электролитического рафинирования ванадия и ниобия в хлоридных расплавах.

Задачи работы:

- анализ литературных данных по рассматриваемой тематике;
- разработка методик исследования процессов коррозии в солевых расплавах комплексом независимых методов;
- получение количественных данных о коррозионной стойкости выбранных конструкционных материалов в расплавах на основе эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, в том числе содержащей ионы ванадия и ниобия, с помощью разработанных методик проведения экспериментов.

С целью реализации поставленных задач использован комплекс независимых методов исследования: высокотемпературная электронная спектроскопия поглощения, металлографический анализ, рентгеновский микроанализ, гравиметрический метод в сочетании с химическим анализом замороженных проб электролитов, потенциометрия, линейная и циклическая вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия.

Для исследования выбраны индивидуальные металлы – никель, молибден, железо, хром и коррозионностойкие аустенитные стали марок 12X18H10T, 10X17H13M2T, 03X17H14M3. Выбор типов исследуемых сталей обусловлен их повышенной стойкостью к различным видам коррозии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Спектроэлектрохимическое исследование коррозии конструкционных материалов в хлоридных расплавах.
2. Изучение механизмов и определение скоростей коррозии исследуемых материалов в хлоридных расплавах на основе эквимольной смеси хлоридов натрия и калия.
3. Исследование коррозии аустенитных сталей электрохимическими методами.

Научная новизна работы

- Раскрыты механизмы коррозии исследуемых металлов и сталей в ванадий- и ниобийсодержащих хлоридных электролитах, включающие в себя процессы карбидо- и сплавообразования, взаимодействия с расплавами, бестокового переноса и окисления анодных зон микрогальванопар.
- Определены значения скоростей коррозии исследуемых металлов и сталей в хлоридных расплавах NaCl-KCl , $\text{NbCl}_n\text{-NaCl-KCl}$ ($n=3.5$) и $\text{VCl}_2\text{-NaCl-KCl}$.
- Впервые опытным путем показана возможность использования методов электронной спектроскопии поглощения, линейной и циклической вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии для исследования коррозии металлов и сталей в расплавленных хлоридах.

Практическая значимость работы

Разработаны и апробированы уникальные методики комплексного изучения коррозии металлов и сталей в хлоридных расплавах, которые обеспечивают всестороннее понимание хода коррозионных процессов и значительно сокращают временные затраты на проведение экспериментальной работы.

На основании результатов исследований предложены варианты коррозионностойких материалов для организации процессов электролитического рафинирования ванадия и ниобия в хлоридных расплавах. Полученные данные представляют практический интерес для предприятий, где реализован процесс электрорафинирования ванадия и ниобия в расплавленных солях, так как дают возможность увеличить сроки службы конструкционных материалов, контактирующих с ванадий- и ниобийсодержащими электролитами.

Выявленное влияние компонентов сталей на их коррозионную стойкость при повышенных температурах представляет несомненный интерес для широкого круга специалистов, занимающихся пирометаллургическими технологиями с использованием расплавленных сред.

Личный вклад автора

Автором сформулированы задачи исследования, разработаны методики изучения коррозионных процессов, выполнен комплекс экспериментальных работ, обработаны и проанализированы полученные данные, на основании которых сделаны выводы о протекающих коррозионных процессах в исследуемых системах и даны рекомендации по подбору конструкционных материалов для организации электролитического рафинирования ванадия и ниобия.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на XIV и XV Российских конференциях по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2007; Нальчик, 2010), Международной конференции по расплавленным солям и ионным жидкостям EUCHEM 2008 (Копенгаген, Дания, 2008), 16-ом и 17-ом симпозиумах по расплавленным солям (Гонолулу, США, 2008; Лас-Вегас, США, 2010), XXI Российской молодежной научной конференции, посвященной 150-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского (Екатеринбург, 2011), 9-й Международной конференции по химии и технологии расплавленных солей (Тронхейм, Норвегия, 2011).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ, в том числе 6 статей, 4 из которых в изданиях, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников, включающих 91 наименование. Работа изложена на 108 страницах, содержит 49 рисунков, 26 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, приведен перечень разработанных и использованных методик, обозначены объект и предмет исследования.

В первой главе представлен аналитический обзор научно-технической литературы о современном состоянии исследований коррозии металлов и сталей в хлоридных расплавах. Отмечено отсутствие единого подхода к пониманию химизма и механизма коррозии металлов и, в особенности, сталей, что ограничивает практическое использование этих конструкционных материалов. Представлено описание различных методик, применяемых для исследования коррозии в агрессивных средах. На основании анализа литературных данных автором определены направления исследования и этапы диссертационной работы.

Вторая глава посвящена изучению коррозии металлов и сталей в хлоридных расплавах методом высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения. Данный метод позволяет непосредственно фиксировать продукты коррозии по характеристическому спектру. В случае электрохимической природы процессы коррозии могут быть интенсифицированы путем наложения постоянного тока малой плотности. Измерены электронные спектры поглощения (ЭСП) продуктов анодного растворения изучаемых металлов и сталей. Установлено, что коррозия молибдена, хрома, никеля, марганца и титана приводит к образованию комплексных ионов MoCl_6^{3-} , CrCl_4^{2-} , NiCl_4^{2-} , MnCl_4^{2-} , TiCl_6^{3-} соответственно. Измеренные в аналогичных условиях ЭСП продуктов коррозии сталей однозначно указывают на присутствие в расплаве комплексных ионов хрома (рис. 1).

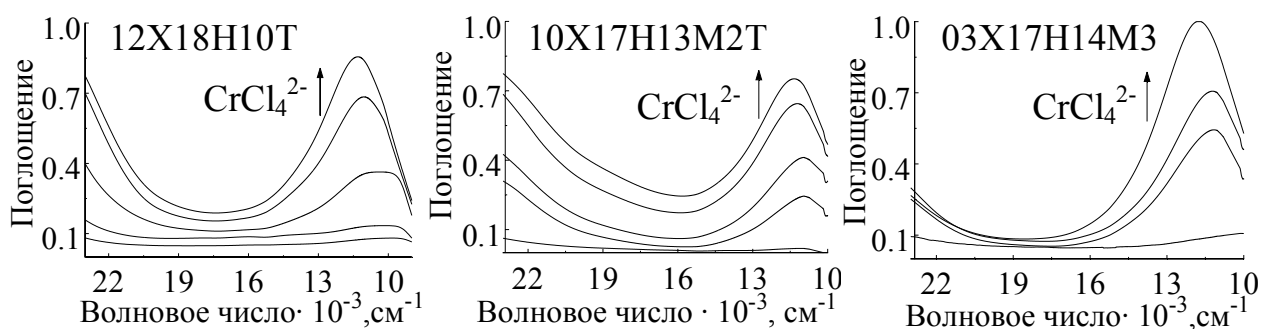


Рисунок 1 – ЭСП, снятые в ходе анодного растворения исследуемых сталей в NaCl-KCl при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ (плотность тока – 20 mA/cm^2)

С помощью химического анализа плавов после анодного растворения сталей обнаружено наличие в электролите соединений железа и марганца. Тот факт, что такие электроположительные элементы как никель и молибден не переходят в расплав, тогда как электроотрицательные хром, марганец, железо растворяются, указывает на электрохимическую природу процесса коррозии.

В то же время, с точки зрения электрохимии, нельзя объяснить, почему в данных условиях не растворяется титан, электродный потенциал которого немногим положительнее потенциала марганца. В ходе металлографического анализа в объеме легированных титаном сталей обнаружены фазы неизвестного состава (рис. 2). С помощью рентгеновского микроанализа установлено, что данные фазы являются карбидами и карбонитридами титана. Таким образом, автором сделан вывод о том, что титан в сталях образует устойчивые соединения, не растворяющиеся в процессе коррозии.

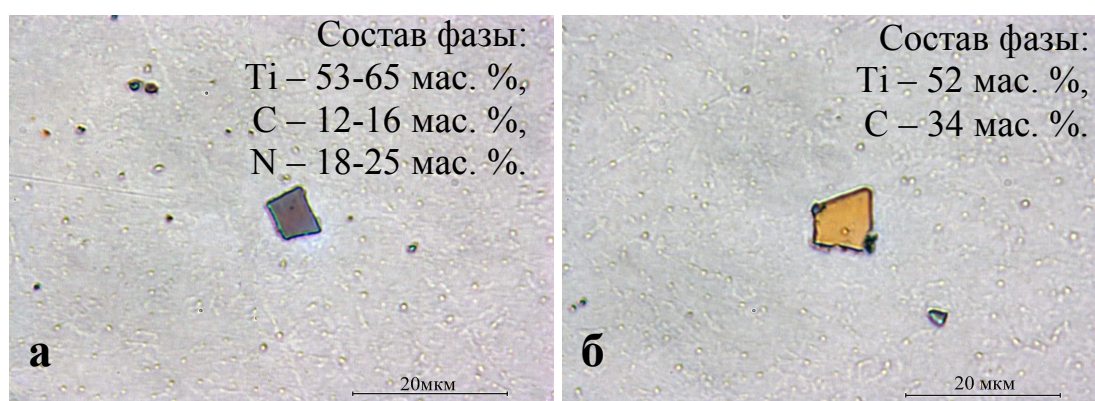


Рисунок 2 – Зерна карбонитрида (а) и карбида (б) титана в объеме стали 10X17H13M2T

В специальной серии опытов коррозию сталей исследовали в ванадий- и ниобийсодержащих расплавах. Полученные в ходе эксперимента ЭСП представлены на рисунке 3. Из спектров видно, что при введении в ниобийсодержащий электролит стального образца наблюдается значительное уменьшение интенсивности максимумов поглощения ионов ниобия, которое сопровождается увеличением пика, соответствующего комплексу CrCl_4^{2-} . Аналогичные изменения зафиксированы в ванадийсодержащем расплаве, однако скорость процессов существенно ниже (рис. 3б). Эти данные позволяют сделать вывод о том, что при выдержке сталей в ванадий- и ниобийсодержащих

расплавах протекают обменные реакции, приводящие к уменьшению концентрации ионов ванадия и ниобия в электролите.

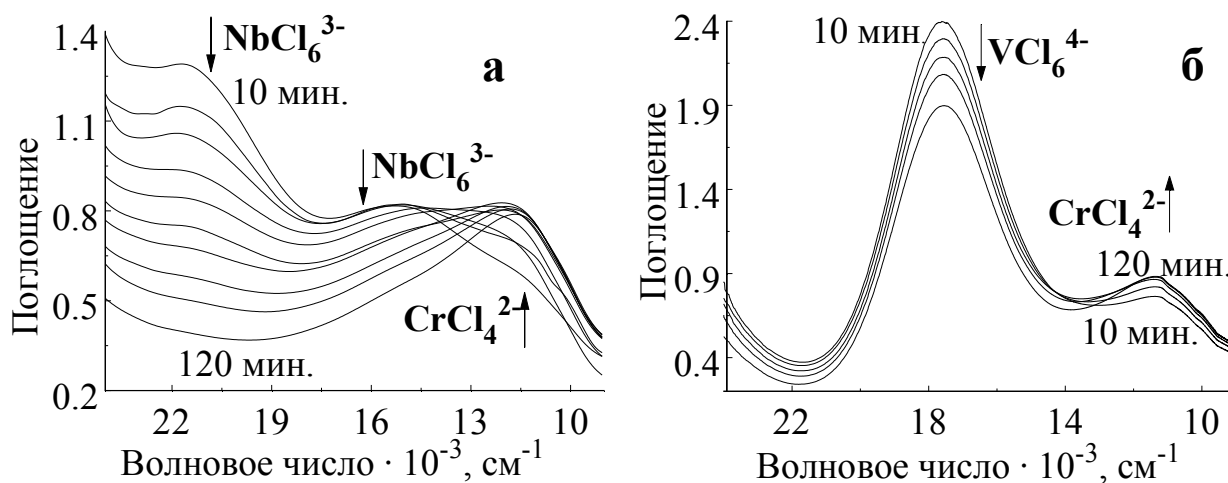


Рисунок 3 – ЭСП при взаимодействии расплава со сталью 03X17H14M3, 750 °С, 120 мин. (а – $\text{NbCl}_3\text{-NaCl-KCl}$, б – $\text{VCl}_2\text{-NaCl-KCl}$)

Для определения влияния термического воздействия на коррозионную стойкость аустенитных сталей произведен отжиг стальных образцов в инертной среде при 750 °С в течение 12 ч и их последующее анодное растворение. Полученные ЭСП отличаются от описанных выше – в начальный момент на спектральных кривых отмечено наличие пика поглощения ионов никеля. Характер разрушения поверхности отожженных и неоттоженных образцов сталей, подвергнутых анодному растворению, также различается (рис. 4).

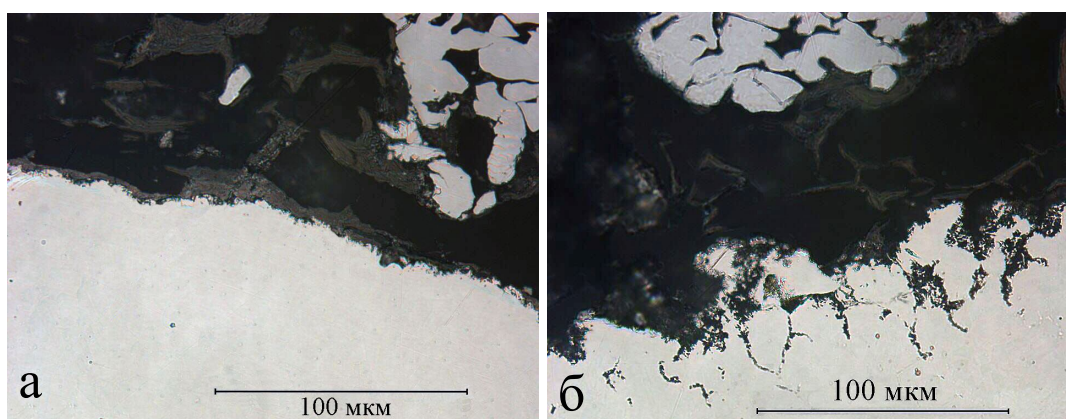


Рисунок 4 – Поверхность стали 03X17H14M3 после анодного растворения в расплаве NaCl-KCl при 750 °С (а – без отжига, б – после отжига)

В поверхностном слое отожженной стали прослеживается слабая межкристаллитная коррозия (МКК). На основании полученных результатов и сопоставления с литературными данными сделано предположение, что при

выдержке при высокой температуре, в том числе и в расплаве, аустенитные стали подвергаются сенсibilизации – явлению выделения избыточных карбидных фаз по границам зерен стали. Сенсibilизированная сталь при контакте с электролитом склонна к МКК, в результате чего скорость ее коррозионного разрушения существенно возрастает.

В третьей главе для изучения коррозии металлов и сталей использован гравиметрический метод в сочетании с химическим анализом плавок, металлографией и рентгеновским микроанализом образцов.

Скорость коррозии исследуемых металлов в расплаве NaCl-KCl (табл. 1) увеличивается по мере уменьшения величины условного стандартного потенциала, что указывает на электрохимическую природу коррозии металлов и хорошо согласуется с данными М.В. Смирнова и И.Н. Озеряной.

Таблица 1 – Скорости коррозии металлов в хлоридных расплавах на основе смеси NaCl-KCl, г/(м²·ч). Выдержка – 12 ч, 750 °С

Расплав\Металл	Cr	Fe	Ni	Mo
NaCl-KCl	0.9	0.4	0.1	0.01
VCl ₂ -NaCl-KCl	6.9	17.7	11.9	0.17
NbCl ₅ -NaCl-KCl	50.8	34.0	2.7	0.06

В расплаве NbCl₅-NaCl-KCl, как и в фоновом электролите, наблюдается прямая зависимость скорости коррозии исследуемых металлов от их электрохимической активности, что подтверждает выводы об электрохимической природе коррозии металлов в расплавах. В расплаве VCl₂-NaCl-KCl скорости коррозии железа и никеля имеют повышенные значения относительно более электроотрицательного в электрохимическом ряду хрома, что указывает на взаимодействие ионов ванадия с данными металлами.

На поверхности никеля после выдержки в ниобийсодержащих расплавах наблюдали образование сплошного слоя новой фазы. Рентгеновский микроанализ показал, что фаза состоит на 64 % из никеля и на 36 % из ниобия. На основании этого сделан вывод, что при выдержке в ниобийсодержащем расплаве на поверхности никеля происходит бестоковый перенос ниобия на поверхность никеля в результате процесса сплавообразования.

В ванадийсодержащих плавах, полученных после выдержки образцов никеля и железа, обнаружены отличные по цвету включения, в которых присутствуют никель и железо, а содержание ванадия в данных фазах в 2-3 раза выше содержания в электролите. Исходя из сопоставления данных результатов с полученными ранее в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН при изучении процессов ванадирования, сделано предположение, что в ванадийсодержащих расплавах протекают реакции диспропорционирования ванадия (II) за счет сплавообразования ванадия с никелем и железом. В результате скорость коррозии данных металлов повышается. Отсутствие на поверхности металлов фазы сплава V-Ni объясняется тем, что образующиеся при диспропорционировании ионы ванадия (III) растворяют подложку, на которой протекает сплавообразование, и сплав шламуеться в расплаве в виде включений. Факт сплавообразования подтвержден в ходе опыта по выдержке никеля в исследуемом расплаве в присутствии металлического ванадия – отмечено явление бестокового переноса ванадия на никель с образованием фазы V-Ni, хорошо сцепленной с подложкой.

В результате гравиметрических испытаний также определена зависимость скорости коррозии сталей (рис. 5) от продолжительности выдержки в расплаве NaCl-KCl под атмосферой очищенного аргона.

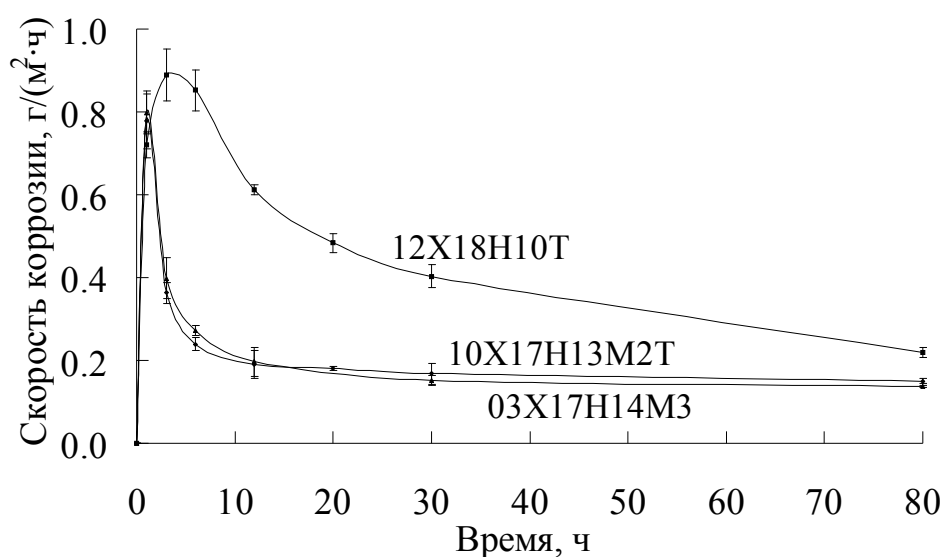


Рисунок 5 – Изменение скорости коррозии исследуемых сталей в процессе выдержки в расплавленной смеси хлоридов натрия и калия при 750 °C

Характер кривых указывает на то, что при выдержке образцов происходит уменьшение интенсивности коррозии, что обусловлено низкой скоростью диффузии коррозионноактивных элементов стали из объема твердой фазы к реакционной зоне. В таблице 2 представлены скорости коррозии сталей после 80 ч выдержки в NaCl-KCl при 750 °С.

Таблица 2 – Скорости коррозии сталей в расплаве NaCl-KCl при 750 °С

Марка стали	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Скорость коррозии, мм/год	Балл стойкости, ГОСТ 13819-68
12X18H10T	0.22	0.24	6, пониженностойкая
10X17H13M2T	0.15	0.17	6, пониженностойкая
03X17H14M3	0.13	0.16	6, пониженностойкая

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа пластов после выдержки образцов подтверждают сделанный в ходе спектроскопического исследования вывод о преимущественном растворении железа, хрома и марганца в процессе коррозии аустенитных сталей.

В поверхностном слое всех образцов после 30 ч выдержки в электролите NaCl-KCl наблюдается проявление МКК вследствие сенсibilизации (рис. 6). Отсюда можно сделать вывод, что коррозия аустенитных сталей в расплаве NaCl-KCl вызвана образованием вдоль границ зерен микрогальванопар «сталь|карбид» и растворением их анодных зон.

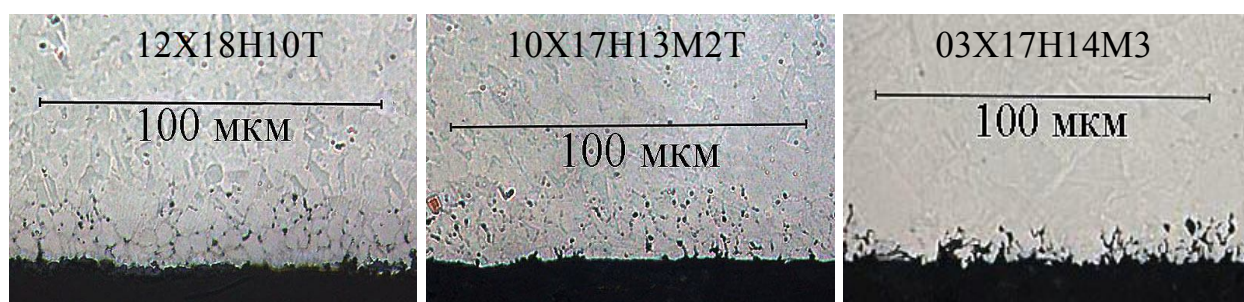


Рисунок 6 – Микроструктура поверхности шлифов исследуемых сталей после выдержки в расплаве NaCl-KCl при 750 °С в течение 30 ч

Помимо карбидообразования при длительной выдержке сталей протекают процессы образования интерметаллических соединений. После 30 ч выдержки вдоль границ зерен исследуемых сталей обнаружены включения, соответствующие сигма- и хи-фазам (рис. 7). Образование интерметаллидов

приводит к формированию микрогальванопар «сталь|интерметаллид» и, в конечном итоге, к интенсификации межкристаллитной коррозии.

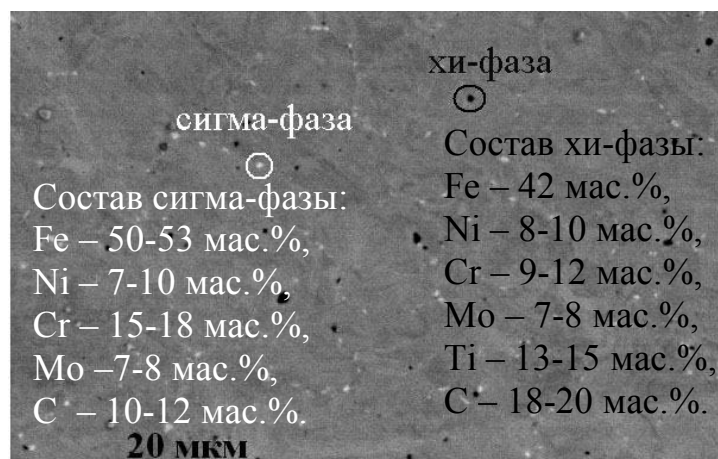


Рисунок 7 – Поверхность стали 12X18H10T после 30 ч выдержки в расплавленной эквимолярной смеси NaCl-KCl при 750 °C

На рисунке 8 представлено распределение содержания элементов в направлении, перпендикулярном границе зерна стали.

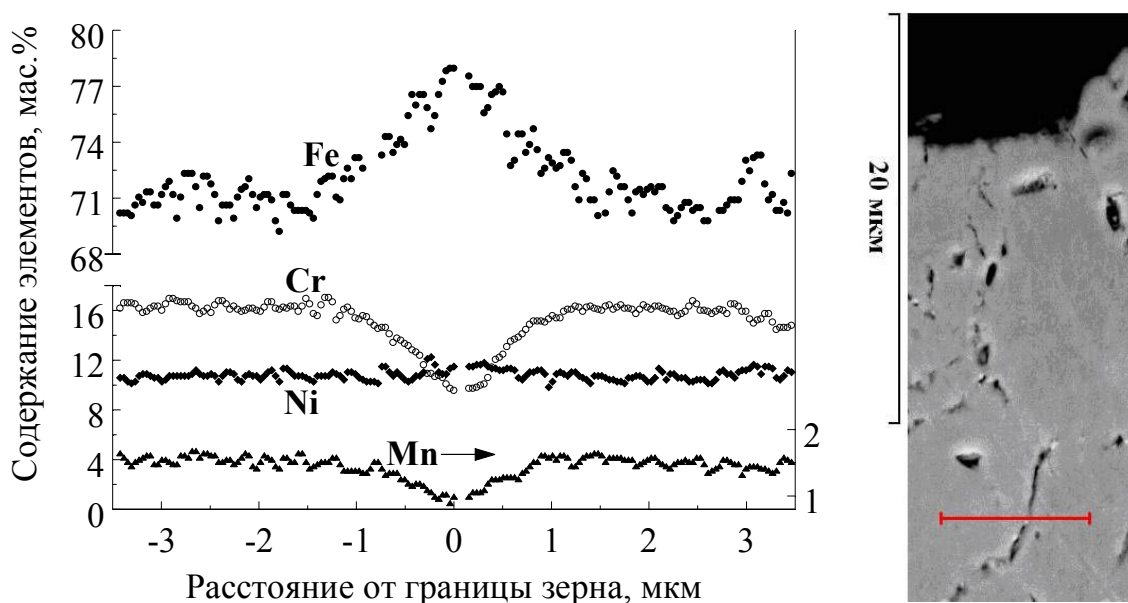


Рисунок 8 – Распределение содержания элементов по линии, перпендикулярной границе зерна стали 12X18H10T после 30 ч выдержки в NaCl-KCl при 750 °C.

Видно, что с приближением к границе зерна содержание хрома и марганца падает. Обеднение границ зерен по хрому указывает на протекание процессов карбидообразования, что подтверждает ранее сделанные выводы о межкристаллитной природе коррозии в аустенитных сталях. Анализ полученных результатов и их сопоставление с литературными данными позволяют сделать вывод о том, что при МКК растворению подвергаются

обедненные по хрому зоны шириной от 1 до 1.5 мкм, являющиеся анодами образующихся микрогальванопар.

На основании полученных данных автором предложен механизм коррозии аустенитных сталей в расплаве NaCl-KCl при 750 °С.

1-й этап – образование сетки карбидов хрома



2-й этап – образование микрогальванопар



3-й этап – растворение анодных зон микрогальванопар



где $Me_{\text{сталь}}$ – компонент стали, подвергающийся окислению (Cr, Fe, Mn).

В специальной серии опытов исследовано поведение коррозионностойких сталей в ванадий- и ниобийсодержащих хлоридных расплавах.

На рисунке 9 приведены зависимости скорости коррозии сталей в ниобийсодержащем электролите.

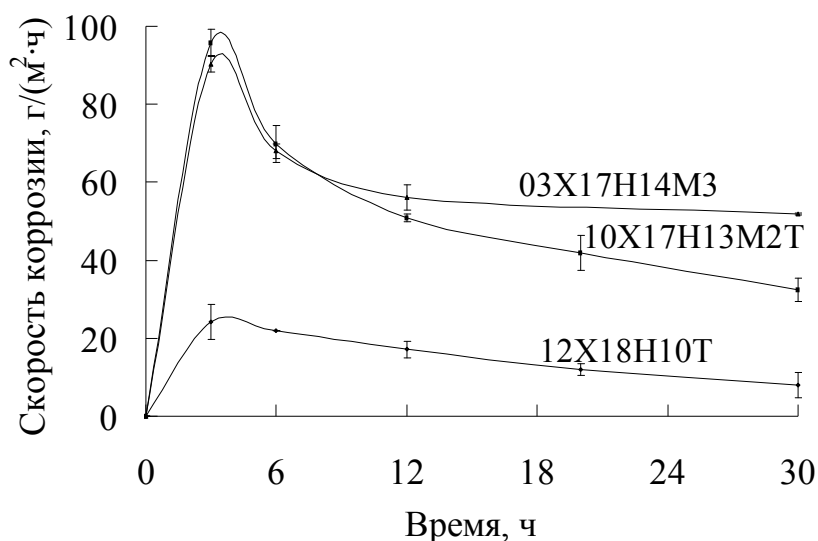


Рисунок 9 – Изменение скорости коррозии исследуемых сталей в процессе выдержки в расплаве $NbCl_5$ -NaCl-KCl при 750 °С

Наблюдается значительное увеличение скорости коррозии по сравнению с расплавом NaCl-KCl, что свидетельствует о сильном влиянии ионов ниобия на процессы коррозии аустенитных сталей. Металлографический анализ поверхности сталей после 30 ч выдержки в ниобийсодержащем расплаве (рис. 10) показал, что стали подвергаются сильной межкристаллитной коррозии. Высокая скорость МКК вызвана тем, что обедненные по хрому

анодные зоны окисляются ионами ниобия (IV), обладающими высокой окислительной активностью.

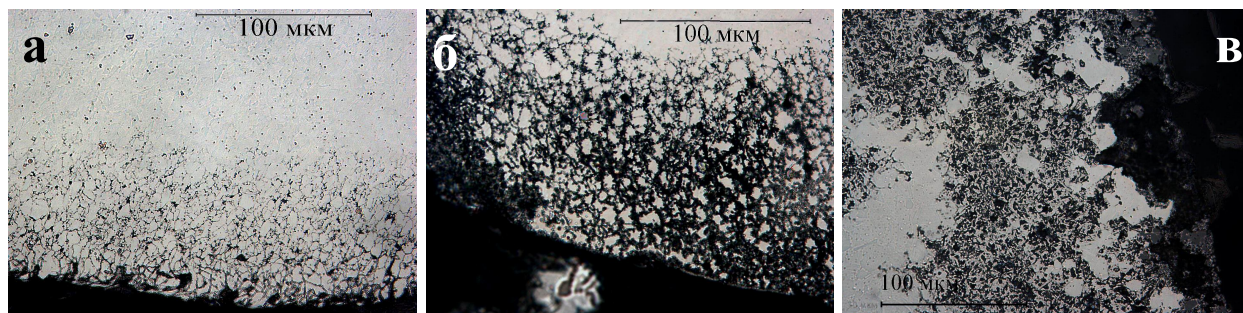


Рисунок 10 – Микроструктура поверхности шлифов сталей после выдержки в $\text{NbCl}_5\text{-NaCl-KCl}$ при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 ч
(а – 12X18H10T, б – 10X17H13M2T, в – 03X17H14M3)

На поверхности сталей после выдержки в ниобийсодержащих расплавах обнаружены продукты сплавообразования ниобия с никелем (рис. 11). При рентгеновском микроанализе значительное содержание ниобия также обнаружено вдоль межзеренной границы сталей.

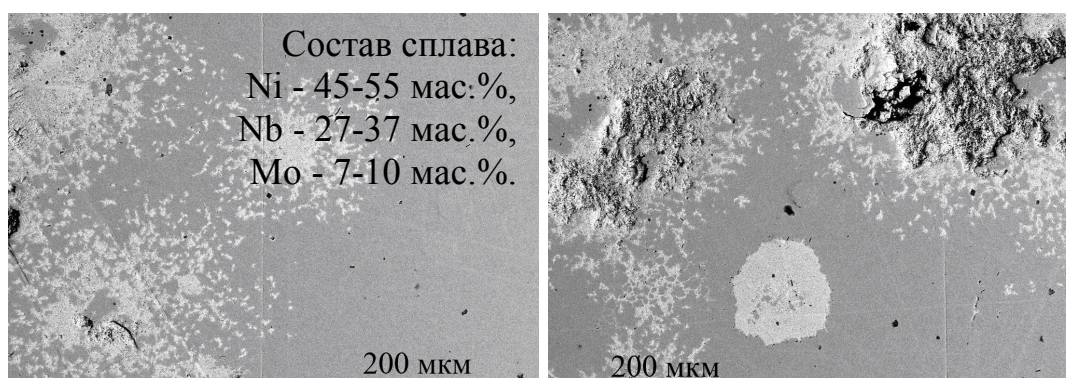
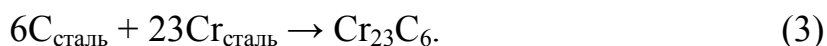


Рисунок 11 – Явление сплавообразования на поверхности стали 10X17H13M2T после 30 ч выдержки в расплаве $\text{NbCl}_5\text{-NaCl-KCl}$ при $750\text{ }^\circ\text{C}$

На основании полученных данных, а также результатов трудов Н.Г. Илющенко с сотрудниками, предложен следующий механизм коррозии аустенитных сталей в расплаве $\text{NbCl}_5\text{-NaCl-KCl}$.

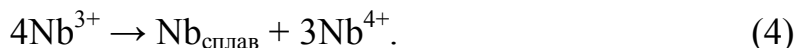
1-й этап – карбидообразование



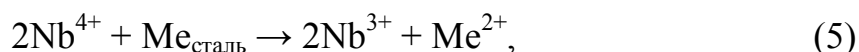
2-й этап – образование микрогальванопар



3 этап – диспропорционирование вследствие сплавообразования

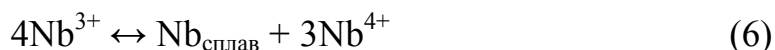


4 этап – окисление анодных зон микрогальванопар



где $\text{Me}_{\text{сталь}}$ – компоненты стали, подвергающиеся окислению (Cr, Fe, Mn).

Процессы сплавообразования сдвигают равновесие



вправо, что приводит к увеличению в расплаве содержания ионов ниобия (IV) и, как следствие, к значительному усилению коррозии сталей по границам зерен.

Таким образом, основным отличием от случая коррозионного разрушения сталей в расплаве NaCl-KCl является тот факт, что в ниобийсодержащих электролитах процессы коррозии интенсифицированы за счет эффектов окисления компонентов сталей ионами Nb^{4+} и сплавообразования.

Скорости коррозии сталей в расплаве $\text{VCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ приведены в таблице 3. Отмечено повышение скорости коррозионного разрушения сталей в ванадийсодержащих электролитах по сравнению с расплавом эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, что указывает на участие ионов ванадия в процессах коррозии аустенитных сталей.

Таблица 3 – Скорости коррозии сталей после 30 ч в $\text{VCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ при 750 °С

Марка стали	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Скорость коррозии, мм/год	Балл стойкости, ГОСТ 13819-68
12X18H10T	27.4	30.3	10, нестойкая
10X17H13M2T	37.5	41.6	10, нестойкая
03X17H14M3	10.9	12.3	10, нестойкая

Снимки микроструктуры поверхности шлифов сталей после выдержки в ванадийсодержащих расплавах в течение 30 ч показали, что исследуемые образцы претерпевают сильную межкристаллитную коррозию (рис. 12).

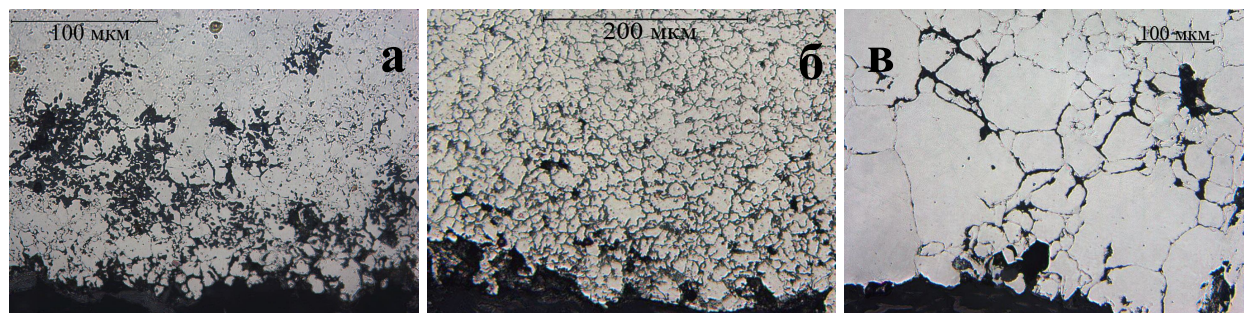


Рисунок 12 – Микроструктура поверхности шлифов исследуемых сталей после выдержки в расплаве $\text{VCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ при 750 °С в течение 30 ч (а – 12X18H10T, б – 10X17H13M2T, в – 03X17H14M3)

В ходе рентгеновского микроанализа сталей обнаружено наличие металлического ванадия вдоль межзеренной границы (рис. 13).

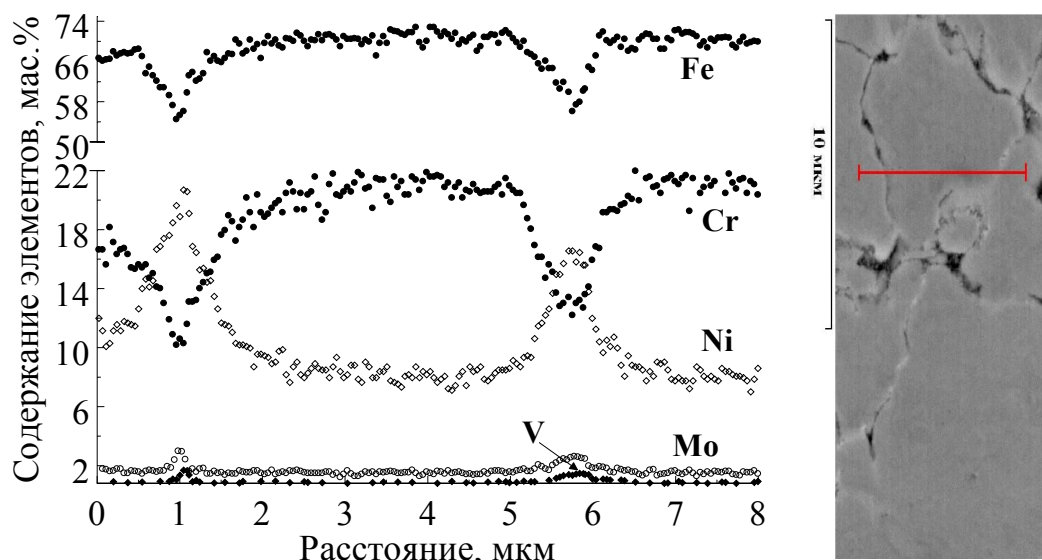
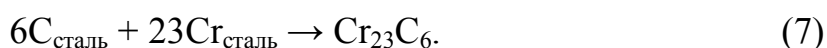


Рисунок 13 – Распределение содержания элементов в образце стали 10X17H13M2T в направлении, перпендикулярном границам ее зерен после 30 ч контакта с расплавленным электролитом $\text{VCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ при 750°C

Полученные данные в сочетании с обнаруженным эффектом сплавообразования металлического никеля с ионами ванадия, позволяют сделать вывод о протекании процессов сплавообразования ионов ванадия с никелем, входящим в состав сталей, по границам зерен сталей.

Таким образом, механизм коррозии в ванадийсодержащем расплаве включает в себя следующие стадии:

1 этап – карбидообразование



2 этап – образование микрогальванопар



3 этап – диспропорционирование вследствие сплавообразования



4 этап – окисление анодных зон микрогальванопар



где $\text{Me}_{\text{сталь}}$ – компоненты стали, подвергающиеся окислению (Cr, Fe, Mn).

Причина высокой скорости коррозии сталей в ванадийсодержащем расплаве – активное окисление анодных зон микрогальванопар ионами ванадия (III), образующимися в результате диспропорционирования, вызванного сплавообразованием.

В четвертой главе описаны возможности применения электрохимических методов для описания коррозионного поведения аустенитных сталей в расплавленных хлоридах. Известно, что в водных электролитах электрохимические методики широко используются для определения скорости коррозии многокомпонентных сплавов, склонности коррозионностойких сталей к МКК и т.п.

На рисунке 14 приведены примеры измерения электродного потенциала образцов различных сталей в расплаве NaCl-KCl при 750 °С.

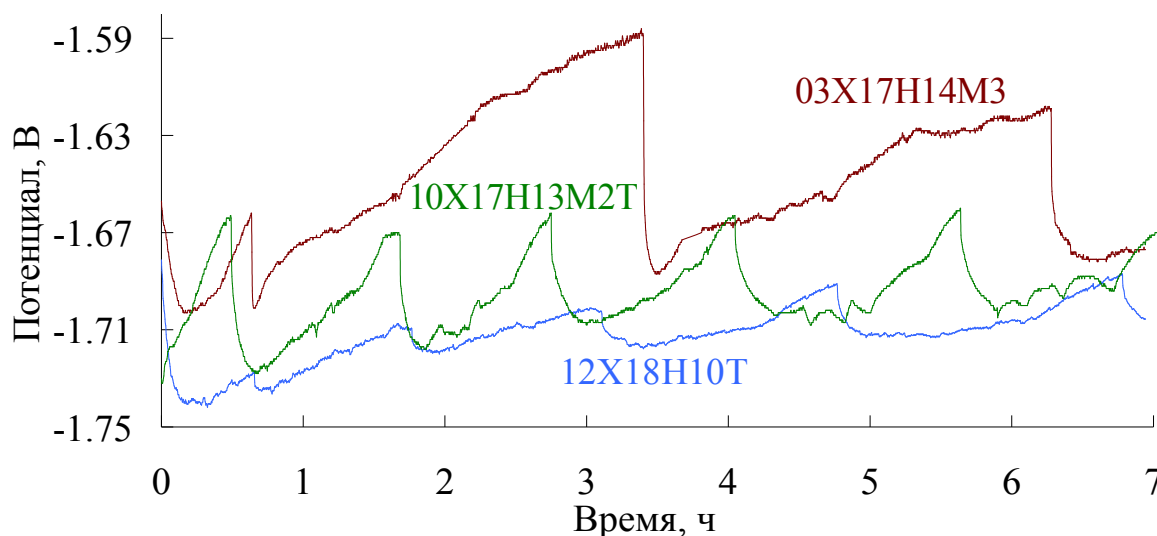


Рисунок 14 – Изменения потенциалов исследуемых сталей в течение выдержки в NaCl-KCl при 750 °С

Полученные зависимости свидетельствуют о нестационарном режиме протекания процессов коррозии сталей в расплавах, что подтверждает выводы, сделанные ранее. Предположительно, наблюдаемый характер зависимостей может быть объяснен циклическими процессами растворения обедненных по хрому зон и последующим выкрашиванием зерен сталей. Для детального объяснения протекающих процессов необходимо проведение дополнительных исследований.

Для определения скоростей коррозии сталей в расплавленных хлоридах автором предложено использовать метод линейной вольтамперометрии (ЛВА), основанный на вычислении тока коррозии по пересечению линейных участков анодной и катодной ветвей вольтамперограмм (рис. 15).

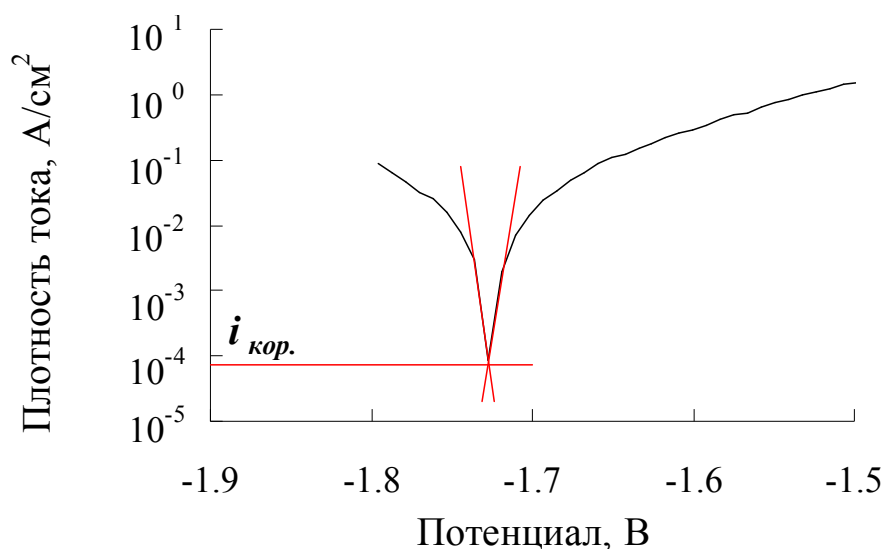


Рисунок 15 – Определение тока коррозии стали 12X18H10T методом ЛВА в NaCl-KCl, 750 °C

Для расплава NaCl-KCl результаты расчетов указывают на хорошую сходимость данных, определенных с помощью метода ЛВА и вычисленных на основании гравиметрических испытаний (табл. 4). В случае ванадий- и ниобийсодержащих электролитов относительно низкая сходимость рассчитанных значений с данными гравиметрического анализа, по-видимому, объясняется сложным механизмом коррозионных процессов в данных средах, включающим химическое взаимодействие между компонентами расплава и стали, а также процессы сплавообразования.

Таблица 4 – Скорость коррозии стали 12X18H10T (мм/год) в исследуемых расплавах при 750 °C (грав. – гравиметрический метод определения)

Время, ч	NaCl-KCl		NbCl ₅ -NaCl-KCl		VCl ₂ -NaCl-KCl	
	грав.	ЛВА	грав.	ЛВА	грав.	ЛВА
1	0.8	1.3	9	7	31	15
9	0.8	1.1	22	15	36	18

С целью исследования механизмов коррозии сталей в расплавленных солях предложена оригинальная методика, заключающаяся в съемке линейных и циклических вольтамперограмм непосредственно после погружения стали в электролит и после выдержки образцов в расплаве в течение определенного времени. Сравнительный анализ вольтамперограмм до и после выдержки в расплаве позволяет сделать выводы об изменении механизма коррозионных процессов. Установлено, что в течение выдержки в высокотемпературном электролите механизм коррозии исследуемых сталей не меняется.

Для оценки коррозионных процессов, идущих на границе раздела фаз «сталь|расплавы», проведена серия экспериментов с использованием метода импедансной спектроскопии. В ходе выдержки образцов сталей в исследуемых расплавах получены типичные зависимости между действительной и мнимой составляющими комплексного сопротивления (диаграммы Найквиста) и зависимости модуля комплексного сопротивления и фазы от частоты переменного тока (диаграммы Бодэ). Анализ диаграмм показал, что в процессе выдержки характер импедансных спектров качественно не меняется, что указывает на неизменность механизма коррозионных процессов. Отмечено лишь изменение кинетических параметров, характеризующих протекающие на электроде процессы, что хорошо согласуется с результатами ЛВА и гравиметрии. Вид импедансных спектров также указывает на то, что на поверхности сталей в процессе выдержки не происходит образования оксидных пленок.

Эквивалентная электрическая схема, полученная с помощью математического моделирования спектров Найквиста, указывает на электрохимическую систему, описываемую моделью Рэнделса-Эршлера. Данная модель характеризует протекание электрохимической реакции, в которой перенос окислителя и восстановителя в приэлектродном слое лимитируется процессами диффузии. Таким образом, результаты импедансных измерений подтверждают выводы, сделанные ранее на основании гравиметрических измерений. Математическое моделирование полученных диаграмм позволило рассчитать параметры эквивалентной электрической цепи, соответствующие характеристикам двойного электрического слоя на электродах из исследуемых сталей в различных расплавах.

В **заключении** обобщены полученные результаты, представлены выводы по работе и даны рекомендации по подбору оптимальных конструкционных материалов для электролитического рафинирования ванадия и ниобия в хлоридных расплавах.

Выводы

1. Разработана методология изучения коррозии конструкционных материалов в солевых расплавах, в том числе содержащих ионы поливалентных редких металлов, комплексом независимых методов исследования.

2. Сняты ЭСП продуктов коррозии исследуемых металлов и сталей в расплаве NaCl-KCl при 750 °С. Установлено, что коррозия молибдена, хрома, никеля, марганца и титана приводит к образованию комплексных ионов MoCl_6^{3-} , CrCl_4^{2-} , NiCl_4^{2-} , MnCl_4^{2-} , TiCl_6^{3-} соответственно. Показано, что основными продуктами анодного растворения аустенитных сталей в расплавленных хлоридах являются соединения железа, хрома и марганца.
3. Определены скорости коррозионного разрушения исследуемых конструкционных материалов в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, а также в ванадий- и ниобийсодержащих электролитах на ее основе. Установлено, что скорость коррозии исследуемых сталей уменьшается с увеличением продолжительности выдержки в расплавленном электролите, что связано с возникающими кинетическими затруднениями.
4. Изучено поведение молибдена, железа, хрома и никеля в расплавленных солях на основе NaCl-KCl. Показано, что наивысшей коррозионной стойкостью обладает металлический молибден. Никель с ванадием и ниобием образует устойчивые сплавы, за счет чего интенсифицируются процессы диспропорционирования ионов ванадия (II) и ниобия (III).
5. Установлены механизмы процессов коррозии сталей в исследуемых расплавах. Выявлено, что основными продуктами коррозии аустенитных сталей являются растворимые соединения железа, хрома и марганца. Обнаружен эффект высокотемпературной сенсibilизации сталей, определяющий протекание процессов межкристаллитной коррозии в солевом электролите. Показано, что в присутствии в расплаве хлоридов ванадия и ниобия процессы коррозии аустенитных сталей интенсифицируются за счет процессов окисления электроотрицательных компонентов сталей и в результате сплавообразования между никелем и металлическим ниобием и ванадием.
6. С целью изучения механизма коррозии и разработки способов экспрессного контроля скоростей коррозии сталей в расплавленных солях предложено использовать электрохимические методы. Представлены и проанализированы результаты потенциометрических измерений, данные вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. Полученные данные по кинетике и механизму коррозионных процессов удовлетворительно согласуются с результатами

гравиметрических испытаний.

7. Показано, что в ванадий- и ниобийсодержащих хлоридных расплавах удовлетворительную коррозионную стойкость демонстрирует металлический молибден. Использование молибдена или молибденовых покрытий на низкоуглеродистой стали рекомендовано в качестве основного конструкционного материала, контактирующего с расплавленными хлоридами, содержащими ионы ванадия и ниобия.

Публикации по теме диссертации из перечня ВАК

1. Corrosion of constructive materials in niobium-containing melts [Text] / A.V. Abramov [et al.] // ECS Transactions. – 2008. – Vol. 16 (49). – P. 357-365.
2. Spectroelectrochemical study of stainless steel corrosion in NaCl-KCl melt [Text] / A.V. Abramov [et al.] // ECS Transactions. – 2010. – Vol. 33 (7). – P. 277-285.
3. Corrosion of stainless steel in NaCl-KCl based melts [Text] / I.B. Polovov, A.V. Abramov [et al.] // ECS Transactions. – 2010. – Vol. 33 (7). – P. 321-327.
4. Спектроэлектрохимическое исследование процессов коррозии нержавеющей стали в расплаве эквимольной смеси NaCl–KCl [Текст] / А.В. Абрамов [и др.] // Расплавы. – 2011. – № 2. – С. 71-80.

Другие публикации по теме диссертации

5. Абрамов, А.В. Исследование коррозионной стойкости различных конструкционных материалов в процессе электролитического рафинирования ниобия в хлоридных расплавах [Текст] / А.В. Абрамов, И.Б. Половов // Научные труды X отчетной конференции молодых ученых ГОУ ВПО УГТУ-УПИ: сборник статей (5-9 июня 2006, Екатеринбург). – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – С. 18.
6. Изучение коррозии нержавеющей стали в солевых расплавах методом электронной спектроскопии [Текст] / А.В. Абрамов [и др.] // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: тезисы докладов XIV Российской конференции (с международным участием) в 2 т. (10-14 сентября 2007, Екатеринбург). – Екатеринбург : ИВТЭ УрО РАН, 2007. – Т.1. – С. 3-4.
7. Коррозия конструкционных материалов в ниобийсодержащих хлоридных расплавах [Текст] / А.В. Абрамов [и др.] // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: тезисы докладов XIV Российской

- конференции (с международным участием) в 2 т. (10-14 сентября 2007, Екатеринбург). – Екатеринбург : ИВТЭ УрО РАН, 2007. – Т.1. – С. 5-6.
8. Stainless steel corrosion in chloride melts: an electronic absorption spectroscopy study [Text] / I.B. Polovov, A.V. Abramov [et al.] // EUCHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids: book of abstracts (24-29 August 2008, Copenhagen, Denmark). – Copenhagen, 2008– P. 108.
9. Corrosion of constructive materials in niobium containing melts [Text] / A.V. Abramov [et al.] // 214th Meeting of the Electrochemical Society: meeting abstracts (12-17 October 2008, Honolulu, USA). – Pennington : ECS, 2008. – P. 3037.
10. Коррозия нержавеющей стали в ниобийсодержащих хлоридных расплавах [Текст] / А.В. Абрамов [и др.] // XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов. Физическая химия и электрохимия твердых электролитов. Прикладные аспекты высокотемпературной электрохимии: тезисы докладов (13-19 сентября 2010, Нальчик). – Нальчик : КБГУ, 2010. – С. 197-199.
11. Spectroelectrochemical study of stainless steel corrosion in NaCl-KCl melts [Text] / A.V. Abramov [et al.] // 218th Meeting of the Electrochemical Society: meeting abstracts (10-15 October 2010, Las Vegas, USA). – Pennington : ECS, 2010. – P. 2186.
12. Corrosion of stainless steel in NaCl-KCl based melts [Text] / A.V. Abramov [et al.] // 218th Meeting of the Electrochemical Society: meeting abstracts (10-15 October 2010, Las Vegas, USA). – Pennington : ECS, 2010. – P. 2194.
13. Коррозия конструкционных материалов в ванадийсодержащих хлоридных расплавах [Текст] / А.В. Абрамов [и др.] // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXI Российской молодежной научной конференции, посвященной 150-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского (19-23 апреля 2011, Екатеринбург). – Екатеринбург : УрГУ, 2011. – С. 312-313.
14. Corrosion of austenitic stainless steels in chloride melts [Text] / A.V. Abramov [et al.] // Abstracts: 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology (MS 9) (5-9 June 2011, Trondheim, Norway). – Trondheim : NTNU, 2011. – P. 93.
15. Corrosion of austenitic stainless steels in chloride melts [Text] / A.V. Abramov [et al.] // Proceedings: 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology (MS 9) (5-9 June 2011, Trondheim, Norway). – Trondheim : NTNU, 2011. – P. 301-326.